

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09304930 A**(43) Date of publication of application: **28 . 11 . 97**

(51) Int. Cl.

G03F 7/039
G03F 7/004
G03F 7/037
H01L 21/027
H01L 21/312

(21) Application number: **08120199**(22) Date of filing: **15 . 05 . 96**(71) Applicant: **HITACHI LTD HITACHI CHEM CO LTD**

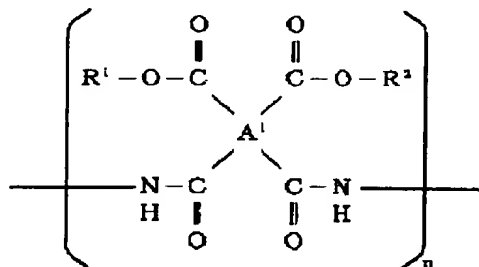
(72) Inventor: **MIWA TAKAO**
OKABE YOSHIKI
MAEKAWA YASUNARI
RAMESU RANKURAADE
JIYURARUDEIN
UENO TAKUMI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOUND AND
PATTERN FORMATION METHOD WHICH USES IT

(57) Abstract:

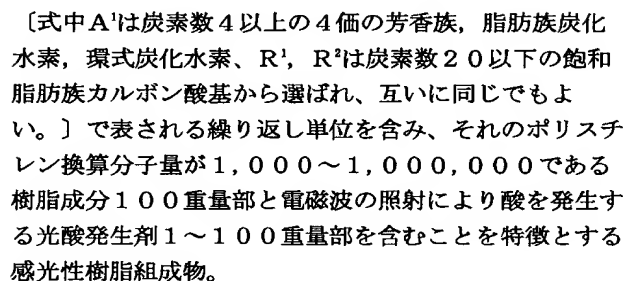
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin compound which can form a tough relief pattern which does not leave development and high precision by development easily.

SOLUTION: This compound contains repetitive unit shown by the following formula, and contains 100 weight parts of resin compound of which polystyrene conversion molecular weight is 1,000 to 1,000,000 and 1 to 100 weight parts of optical acid generating agent which generates acid due to irradiation of electromagnetic waves. In the formula, A¹ is selected from among quadrivalent aromatic group having the number of carbons of 4 or more, aliphatic hydrocarbon, and cyclic hydrocarbon, and R¹ and R² are selected from saturated aliphatic carboxylic acid group having the number of carbons of 20 or less, and they may be the same each other.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

【化 1】

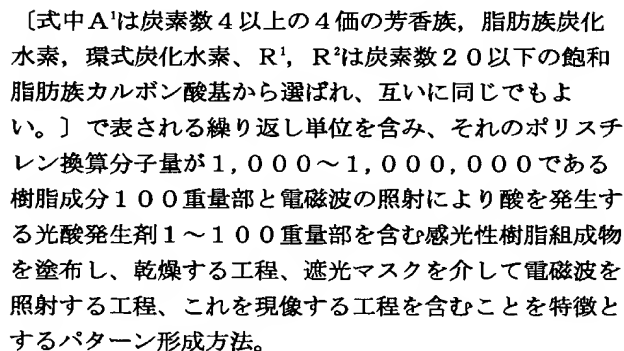


【請求項 2】 前記光酸発生剤が、ジアゾキノン化合物 20 である請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 前記ジアゾキノン化合物がジアゾキノン
スルホンアミド化合物である請求項2に記載の感光性樹
脂組成物。

【請求項4】 一般式〔1〕

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】感光性樹脂組成物は、露光した部分の極 50

性が変化して溶解性に差の出る極性変化型と、露光により架橋反応が進み露光部分が不溶化する架橋型に分類される。

【0003】極性変化型は現像液組成によってポジ型とネガ型があるが、架橋型は原理上ネガ型として利用可能である。また、架橋型は、その現像液による露光部の膨潤が起るために高解像度の微細加工を行なう上で不利である。さらに、環境汚染防止の観点や作業環境改善の観点から、従来の塩素系溶剤や有機溶剤を中心とする現像液を用いる感光性樹脂組成物に代わる、水系溶剤で現像可能な感光性樹脂組成物の開発が強く望まれていた。

【0004】従来、有機感光性樹脂としては、耐熱性に優れたポリイミド系樹脂が広く検討されている。

【0005】例えば、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を基板にコーティングし、熱処理を行ってポリイミドに変換した後、そのポリイミド膜上にフォトリソグレイスのレリーフパターンを形成し、ヒドラジン系エッチング剤によりポリイミドを選択的にエッチングしたレリーフパターンをポリイミドに転写させている。

【0006】しかし、上記工程におけるポリイミドのパターン化には、フォトリソグラフィーの塗布や剥離などの工程が含まれるため、プロセス上煩雑である。

【0007】また、レリーフパターンをレジストを介して転写することによる寸法精度の低下が起こる。従って、微細加工工程の簡略化や高精度化を図るため、直接光で微細加工可能な耐熱材料の開発が望まれていた。

【0008】上記目的のための材料として、ポリアミド酸と重クロム酸塩からなる感光性耐熱材料（特公昭49-17374号公報）、ピロメリット酸誘導体から誘導される感光性ポリアミド酸（特開昭49-112241号公報）、ポリアミド酸と不飽和アミンから成る感光性耐熱材料（特開昭54-145794号公報）、ポリアミド酸と飽和エポキシを反応させて成る感光性耐熱材料（特開昭55-45746号公報）など種々の材料が提案された。

【0009】しかし、上記の感光材料はいずれも架橋反応を用いたネガ型である。架橋反応を用いた感光材料は、現像液による露光部の膨潤が起こるために高解像度の微細加工を行なう上で不利となる。また、プロセス上ポジ型の感光材料が必要となる場合があり、極性変化型の感光性材料が望まれていた。

【００１０】上記ポジ型の感光性耐熱材料としては、特公平１－５９５７１号公報、特開昭６２－２２９２４２号公報、特公平４－２０４７３８号公報等が提案されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のポジ型感光性耐熱材料は感度が低い点で問題があった。また、感光基がポリイミド前駆体に強固な共有結合で付加されているために、イミド化過程で脱離しにくく、そ

のために膜特性に悪影響を与えるなどの問題があった。

【0012】さらにまた、上記感光性樹脂組成物は現像した際にパターン底部における現像残りが著しいと云う問題があった。

【0013】本発明の目的は、上記課題を解決し得るポジ型の感光性樹脂組成物の提供にある。

【００１４】また、本発明の目的は、上記ポジ型の感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法の提供にある。

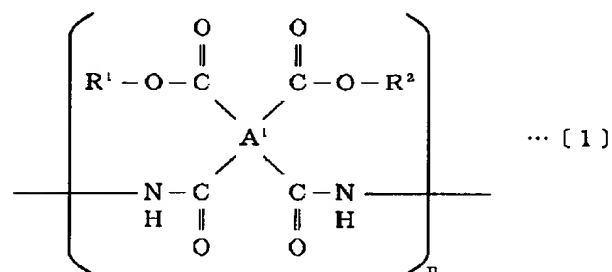
【0015】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明の要旨は次のとおりである。

【0016】 (1) 一般式〔1〕

【0017】

【化3】

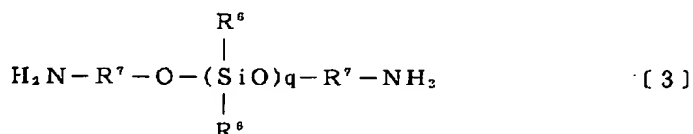
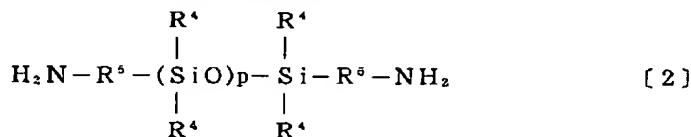


【0018】〔式中A¹は炭素数4以上の4価の芳香族、脂肪族炭化水素、環式炭化水素、R¹、R²は炭素数20以下の飽和脂肪族カルボン酸基から選ばれ、互いに同じでもよい。〕で表される繰り返し単位を含み、そのポリスチレン換算分子量が1,000～1,000,000である樹脂成分100重量部と電磁波の照射により酸を発生する光酸発生剤1～100重量部を含む感光性樹脂組成物。

【0019】(2) 前記感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥する工程、遮光マスクを介して電磁波を照射する工程、これを現像する工程を含むパターン形成方法。

【0020】

【発明の実施の形態】前記式〔１〕で示される樹脂組成物の原料のテトラカルボン酸誘導体としては、酸無水物、酸塩化物などがある。また、ジアミンと酸の誘導体*



【0025】 (R^5 , R^7 は2価の有機基、 R^4 , R^6 は1

* が挙げられる。

【0021】上記ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノキシレン、ジアミノデュレン(2,3,5,6-tetramethyl-p-phenylenediamine)、2,5-ジアミノベンゾトリフルオライド、2,5-ジアミノアニソール、2,5-ジアミノアセトフェノン、2,5-ジアミノベンゾフェノン、2,5-ジアミノジフェニル、2,5-ジアミノフロオロベンゼン、ベンジジン、o-トリジン、m-トリジン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、3,3'-ジ(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ジアセチルベンジジン、3,3'-ジフルオロベンジジン、オクタフルオロベンジジン、4,4''-ジアミノターフェニル、4,4''-ジアミノクォータフェニルなどがある。これらのジイソシアナート化合物も同様に使用できる。

【0022】また、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス(アニリノ)エタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノトルエン、ジアミノベンゾトリフルオライド、1, 4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、ジアミノアントラキノン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ジフェニルスルホン、1, 3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(アニリノ)オクタフルオロプロパン、1, 5-ビス(アニリノ)デカフルオロペンタン、1, 7-ビス(アニリノ)デカフルオロヘプタンがある。

【0023】更に、一般式〔2〕または〔3〕

【0024】

【化4】

価の有機基、 p, q は1より大きい整数)で示されるジ

アミノシロキサンがある。

【0026】また、2,2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス〔4-(2-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)-3,5'-ジメチルフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)-3,5'-トリフルオロメチルフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、p-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス〔4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、あるいはこれらのイソシアナート化合物がある。

【0027】前記の酸としては、ピロメリット酸、メチルピロメリット酸、ジメチルピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、5,5'-ジメチル-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、p-(3,4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン、または、これらの酸無水物、酸塩化物、エステルが挙げられる。

【0028】また、2,3,3',4'-テトラカルボキシジフェニル、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2,3,4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3,3',4,4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、2,3,3',4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、2,3,6,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,7-テトラカルボキシナフタレン、1,2,5,6-テトラカルボキシナフタレン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、3,4,9,10-テトラカルボキシペリレン、2,2-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などがある。

【0029】また、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、2,2'-ジアミノビスフェノールA、2,4-ジアミノフェノール、2,4-ジアミノトリオール、3,4-ジアミノ安息

香酸、1,5-ジヒドロキシナフタレン-ビスフタル酸無水物など構造中に水酸基やカルボン酸基を有するモノマーを用いると樹脂組成物の水溶性を高めることができる。

【0030】次に、本発明が用いる光酸発生剤としては、ジアゾニウム塩、ジアゾキノンスルホン酸アミド、ジアゾキノンスルホン酸エステル、ジアゾキノンスルホン酸塩、ニトロベンジルエステル、オニウム塩、ハロゲン化物、ハロゲン化イソシアヌレート、ハロゲン化トリアジン、ビスアリールスルホニルジアゾメタン、ジスルホンなどの化合物が挙げられる。

【0031】これら化合物の合成法については、フォトポリマー・テクノロジー（日刊工業新聞社、ISBN 4-526-02457-0）並びにその引用文献に記載されており、当業者であれば容易に合成することが可能である。

【0032】これらの化合物はいずれも光照射により分解し酸を発生する。特に、ジアゾキノンスルホン酸誘導体は、未露光部の水溶性を抑制すると云う作用、効果を有し、レリーフパターン形成に極めて好都合である。

【0033】さらに、ジアゾキノンスルホンアミド誘導体は、露光部と未露光部の間の溶解速度の比が大きく、パターン精度を大幅に改善できる。

【0034】本発明において、電磁波とは波長が10μm～1nm、好ましくは1nm～900nmの光が望ましい。

【0035】次に、前記一般式〔1〕で表される樹脂の合成法の一例を次に示す。

【0036】ハロゲン化カルボン酸のカルボン酸部分をジヒドロピランで保護し(a)、これをアルカリ金属炭酸塩(炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム)の存在下でポリアミド酸のN-メチルピロリドン溶液と混合し、室温で反応させる。得られた反応液を酸性とすることによって一般式〔1〕で表される樹脂を得る。

【0037】この際、樹脂中のエステル基の量は上記(a)の量を調節することによって容易に変化させることができる。

【0038】合成された樹脂と光酸発生剤を混合することにより、本発明の感光性樹脂組成物は容易に得られる。

【0039】また、本発明の感光性樹脂組成物に、その特性を損なわない範囲で他の樹脂組成物を添加して用いることも可能である。特に、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリイソイミド等のポリイミド前駆体を添加することによって、耐熱性、機械特性が優れた膜を得ることができる。

【0040】本発明において感度向上のための三重項増感剤との併用、各種アミン化合物からなる密着向上剤、界面活性剤等との併用も可能であることは言うまでもない。

【0041】上記レリーフパタンの精度は、光酸発生剤の添加による樹脂組成物の溶解性低下と、光照射による酸発生による樹脂組成物の溶解性向上とが影響するため、光酸発生剤の配合量が重要となる。

【0042】上記について検討した結果、光酸発生剤の配合量は、前記式〔1〕で示す樹脂成分100重量部に対し1~100重量部ま用いられる。好ましくは10~70重量部の場合にはイミド化後の膜特性（引っ張り強さ、表面平滑性）に優れたレリーフパターンを得ることができる。なお、1重量部未満ではレリーフパターンが形成できず、100重量部を超えると得られた膜が脆くなる。

【0043】また、本発明の樹脂組成物においては、前記式〔1〕における R^1 、 R^2 がパターンの形状を決める上で重要である。

【0044】 R^1 、 R^2 がともに水素の場合は、露光部と未露光部の間での溶解速度の差が出ずパターン形成ができない。従って、 R^1 、 R^2 は脂肪族カルボン酸基であることが重要である。また、脂肪族カルボン酸基の炭素数が20を超えると得られる膜が脆くなるので問題である。

【0045】本発明のポジ型感光性ポリイミドは、半導体素子の層間絶縁膜、パッシベーション膜、多層プリント板の絶縁膜などに用いることができる。

【0046】本発明の感光性樹脂組成物を用いた電子装置の一例として、樹脂封止型半導体装置の製造法を示す。

【0047】図1(a)に示すような50 μ m角のボンディングパッド1を形成したLSIチップ2をチップキャリアテープ3上に搭載後、図1(b)に示すように本発明の感光性樹脂4を回転塗布した。膜厚は6.0 μ mになるように回転数を調整した。

【0048】次に、図1(c)に示すように、80℃/10分の予備乾燥後、フォトマスクを介して紫外線を300mJ/cm²照射し、さらにアルカリ現像液（東京応化製NMD3）で約90秒現像し、50 μ m角のスルーホール9を形成した。

【0049】さらに、図1(d)に示すように、LSIチップ2上のスルーホール9を施したボンディングパッド1とリードフレーム7をボンディングワイヤ6で接続し、全体をエポキシ樹脂の封止剤8で封止して樹脂封止型半導体装置を作製した。

【0050】本発明のポジ型感光性樹脂を用いると、ボンディングパッド部での現像残りが発生しないためにボンディングワイヤと信頼性の高い接続が達成される。

【0051】

【実施例】本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

【0052】〔実施例1〕3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）2.94gとp-フェニレンジアミン（PDA）1.08gをN-メチ

ル-2-ピロリドン（NMP）36g中、室温で8時間反応させた（A液）。

【0053】ヨウ化プロピオン酸8.0gをテトラヒドロフラン20gに溶解した溶液に、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン7.0gをテトラヒドロフラン30gに溶解した溶液を滴下し、50℃で12時間攪拌し反応させる。この反応溶液を40℃、5mmHgの条件で5時間蒸留した残留分をN-メチルピロリドン20gに溶解させた（B液）。

10 【0054】A液に無水炭酸カリウム3.5gを溶解し、さらにB液を加え室温で24時間反応させる。この反応液を水中に投入し不溶分を濾過し、水洗後乾燥させる（C）。

【0055】上記Cの1gと2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン0.5gおよび1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸の3置換エステル化合物4gをNMPに溶解して感光性樹脂組成物を得た。

20 【0056】この感光性樹脂組成物をスピンコート法によってガラス基板上に塗布し、100℃で乾燥し、遮光マスクを介して高圧水銀灯で露光した（照射量500mJ/cm²）。膜厚6 μ mのこのフィルムを、2.38%アンモニウムハイドロオキサイド水溶液中で現像したところ、未露光部をほとんど侵触することなく、しかも露光部と未露光部の境界付近露光部側にも現像残りが無く、高コントラストのパターンが得られた。

【0057】さらに300℃で1時間熱処理し、解像度<5 μ m、3%重量減少温度>400℃の強靱なレリーフパターンを得ることができた。

30 【0058】〔実施例2〕2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸の3置換エステル化合物を4,4'-ビス（1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ）ジフェニルエーテルに代え、実施例1と同様の検討を行った（照射量300mJ/cm²、膜厚6 μ m）。

【0059】やはり露光部にほとんど侵触がなく、しかも露光部と未露光部の境界付近露光部側にも現像残りが無い、高コントラストのパターンが得られた。

40 【0060】さらに300℃で1時間熱処理し、解像度<5 μ m、3%重量減少温度>400℃の強靱なレリーフパターンを得ることができた。

【0061】〔実施例3〕BPDA3.1gを3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物（ODPA）に代え、PDAを2.0gのオキシジアニン（ODA）に代えて、実施例2と同様の検討を行った（照射量500mJ/cm²、膜厚10 μ m）。

50 【0062】その結果、実施例2と同様に露光部をほとんど侵触することなく、しかも露光部と未露光部の境界付近露光部側にも現像残りが無い、高コントラストのパターンを得た。

【0063】さらに300℃で1時間熱処理し、解像度<5μm、3%重量減少温度>400℃の強靱なレリーフパターンを得ることができた。

【0064】〔実施例4〕実施例3で用いた4,4'-ビス(1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホンルアミノ)ジフェニルエーテルを、4-(1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホンルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホンルオキシ)ベンゼンに変えて実施例3と同様の検討を行った。

【0065】その結果、実施例3と同様露光部と未露光部の境界付近露光部側に現像残りの無い、高コントラストのパターンが得られた。

【0066】さらに300℃で1時間熱処理し、解像度<5μm、3%重量減少温度>400℃の強靱なレリーフパターンを得ることができた。

【0067】〔比較例1〕ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)12.3gと、メタノール12.0g(162ミリモル)の混合溶液を還流下1時間攪拌する。過剰量のメタノールを減圧留去する。

【0068】ベンゼン50mlを添加後、塩化チオニル11.0g(46.0ミリモル)を室温で滴下する。反応液を還流下1時間攪拌し、過剰量の塩化チオニルを減圧留去することにより、対応するベンゾフェノンテトラカルボン酸ジブチルジクロリド(BTDBuCl)固体を得た。

【0069】得られたBTDBuClのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液(50ml)に、ジアミノ*

*ジフェニルエーテル(DDE)3.06g(15.3ミリモル)、3,5-ジアミノ安息香酸3.50g(23.0ミリモル)のNMP溶液(40ml)の反応溶液を5℃以下に保ちながら滴下し、室温で30分攪拌する。

【0070】濾過後、濾液を水(3l)に滴下することによりベンゾフェノンテトラカルボン酸ジブチル骨格を有するポリアミド酸エステル固体を得た。この固体1gと4-(1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホンルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホンルオキシ)ベンゼン0.5gを、NMP4gに溶解し、実施例1と同様の検討を行った。

【0071】露光部と未露光部の境界付近露光部側に幅約10ミクロンの現像残りが生じた。

【0072】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、高精度で強靱なレリーフパターンを現像により容易に形成することができ、半導体素子の層間絶縁膜、パッシベーション膜、多層プリント板の絶縁性レリーフパターンとして優れている。

20 【図面の簡単な説明】

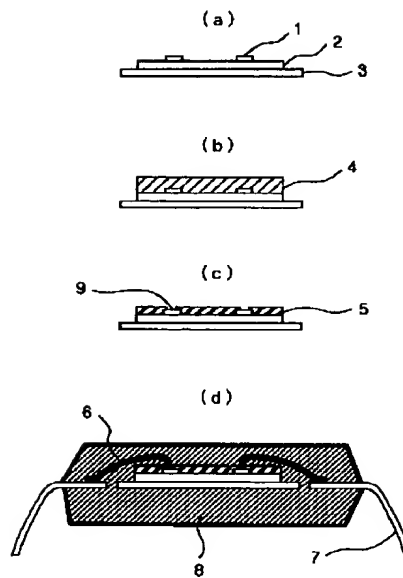
【図1】感光性樹脂組成物を用いた樹脂封止型半導体装置の形成工程の模式断面図である。

【符号の説明】

1…ボンディングパッド、2…LSIチップ、3…チップキャリアテープ、4…感光性樹脂、5…ポリイミド、6…ボンディングワイヤ、7…リードフレーム、8…封止剤、9…スルーホール。

【図 1】

図 1



1…ボンディングパッド 2…LSIチップ 3…チップキャリアテープ
 4…感光性樹脂 5…ポリイミド 6…ボンディングワイヤ
 7…リードフレーム 8…封止剤 9…スルーホール

フロントページの続き

(72)発明者 前川 康成
 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
 式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 ラメス ランクラーデ ジュラルディン
 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
 式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 上野 巧
 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
 式会社日立製作所日立研究所内